

JP-59-66577-A

Publication No. JP-59-66577-A

Publication date 1984-4-16

Application No. 57-172953

Filing date 1982-9-30

Applicant K.K. KURARAY

Title: Leather-like Sheet Material Having  
Excellent Durability

Scope of Claim for Patent

1. A leather-like sheet material having excellent durability comprising a fibrous substrate (I) and a polyurethane coating layer (II), wherein

the polyurethane coating layer (II) is formed from at least a (II-a) layer and a (II-b) layer as specified below and the (II-a) layer is located between the substrate (I) and the layer (II-b),

the (II-a) layer being a layer formed from a polyurethane substantially synthesized from:

(1) a high molecular weight diol component having an average molecular weight of 600 to 5000, comprising either a diol mixture of a diol comprising, as a principal, a polycarbonate chain with a diol comprising, as a principal, a ethylene oxide structural unit  $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n$  wherein n represents the number of repeating units, or a

block copolymer diol comprising, as a principal component), a polycarbonate chain and a ethylene oxide structural unit, in which diol component, the content of the  $-(CH_2CH_2O)_n-$  unit is 0 to 5% by mass based on the high molecular weight diol component;

(2) an aliphatic or cycloaliphatic organic diisocyanate,

(3) an aliphatic or cycloaliphatic organic diamine

and optionally

(4) a hydrazine or dihydrazide, the molar ratio of the compound (4) to the compound (3) being 4.0 or less, and in which polyurethane for the (II-a) layer, at least one dye selected from the group consisting of metallized complex salt dyes, acid dyes, vat dyes, sulfur dyes, in an amount in the range of from 0.01 to 8% by mass on the basis of the mass of the polyurethane; and

the (II-b) layer being a layer formed from a polyurethane substantially synthesized from:

(5) a polycarbonatediol having an average molecular weight in the range of from 600 to 5000,

(6) an aliphatic or cycloaliphatic organic diisocyanate,

(7) an aliphatic or cycloaliphatic organic

diamine,

and optionally

(8) a hydrazine or dihydrazide, the molar ratio of the compound (8) to the compound (7) being 2.0 or less,

and when the polyurethane for the (II-b) layer, is formed into a dry film specimen having a thickness of 50  $\mu\text{m}$ , the film specimen has a 100% modulus more than  $(15-X) \times 5 \text{ kg/cm}^3$ , wherein X represents the amount in % by mass of the  $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{O--}$  units in the whole high molecular weight diols used for the synthesis of the polyurethane for forming the (II-a) layer, determined by using, an Instron TMM tensile tester equipped with No. 3 dumbbell, at 20°C at a tensile speed of 20 cm/min., and more than the 100% modulus of the polyurethane for the (II-a) layer determined by the same method as mentioned above.

2. The leather-like sheet material as claimed in claim 1 wherein a polyurethane coating layer (II-c) prepared from, as indispensable components, polycarbonatepolyol and aliphatic or cycloaliphatic organic polyisocyanate, is arranged between the polyurethane coating layer (II-a) and the substrate layer (I).

3. The leather-like sheet material as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the dye contained in the polyurethane coating layer (II-a) is a metallized complex salt dye.

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—66577

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 06 N 3/14  
D 06 M 15/52

識別記号

・ 6617-4F  
・ 7107-4L

公開 昭和59年(1984)4月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑤優れた耐久性を有する皮革様シート物

②特 願 昭57-172953

出 願 昭57(1982)9月30日

⑦發明者 平井広治

食飲市酒津1660

⑦ 發明者 原和雄

倉敷市倉敷ハイツ6番16号

⑫発明者 岡村高幸

岡山市漆342

發明者 星加忠厚

高槻市別所中の町 4—29

の出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

⑦代理人 弁理士 本多堅

弁理士 本多堅

强 制 督 考

## 1. 發明の名稱

優れた耐久性を有する皮革類シート物

## 2. 免許請求の範囲

1. 線維質基体 (I) 及びポリウレタン被覆層 (II) からなり、かつポリウレタン被覆層 (II) が少なくとも下記 (I) の層及び (II) の層から構成され、さらに (I) の層が (I-1) 層と (I-2) 層の間に存在している被覆シート物において、(I-2) 層は

2000 年 12 月 1 日

(1) ポリカーボネート連鎖を主体とするポリ  
オキシエチレンオキシド構造単位:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  を用いて、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  を主体とする混合ジオールであるか、あるいは同分子中に  $\beta$ -カーボネート基とエチレンオキサイド構造単位を主成分としてしているプロパグ共重合体ジオールであるかのいずれかの高分子ジオールであるか、かつこの高分子ジオール中に於ける  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  単位の割合は全ジオールに對して 0~5 重量% である

る平均分子量が600~5000の範囲の高分子ジオール(但し、上記は繰り返し数)を、

(2) 脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート、

(8) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により：

(4) ヒドロラジンはジヒドロラジドの

から実質的に合成され、かつ上記(8)の化合物に対する上記(4)の化合物の割合がモル比で4.0以下であることを満たすポリウレタン、ならびにこのポリウレタンに対して0.01~8重量%の範囲内の量の、含金属錯塩染料、酸性染料、縮染染料、酸化染料からなる群から選ばれた少なくとも一種の染料から形成された充層であり、

該(Ⅱ-b)層砂

(5) 平均分子量が600~5000の範囲のポリカーボネートジオール、

(A)、脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート、

(7) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により、

(8) ヒドラジンまたはジヒドラジド、

から実質的に合成され、かつ上記(II)の化合物に対する上記(II)の化合物の割合がモル比で2.0以下であるポリウレタンである。このポリウレタンは、製造した厚さ5.0μの底層フィルムを20℃、2.0cm/分の引張り速度における10.0%モジュラス(インストロンTMM型万能引張り試験機を用いて3号ダンペルで測定)が(15-X)×5kg/cm(但し、Xは(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の重量%)と大きく、かつ該(II-a)層を構成している前記ポリウレタンの100%モジュラス(測定方法、条件は前述と同一)より大きいポリウレタンから形成された層であることを特徴とする優れた耐久性を有する皮革様シート物。

2. ポリウレタン被覆層(II-a)と基体層(I)の間、少なくともポリカーボネートポリオールと脂肪族あるいは脂環族有機ポリイソシアネートを必須成分として合成されたポリウレタン被覆層(II-c)が設けられている特許請求の範囲第1項記

載の皮革様シート物。

3. ポリウレタン被覆層(II-c)に酸化チタン被覆層が添加されている特許請求の範囲第2項記載の皮革様シート物。

4. ポリウレタン被覆層(II-a)に含有されている染料が含金属錯塩染料である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の皮革様シート物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は耐光性及び耐加水分解性に優れ、かつ鮮明な色調を有する高耐久性の皮革様シート物に関するものであり、特に自動車座席シートや応接椅子等の長期間使用される用途に好適でかつ高級感のある色調を有する皮革様シート物を提供するものである。

従来よりポリウレタン系の皮革様シート物は塩ビレザーに比べ風合、触感、外観が良好なため、靴、靴、袋物、衣料、手袋、ベルト、家具等の材料として多量に使用されてきた。しかしながら応接椅子や事務用の椅子等の家具や自動車座席シート等の様に5年から10年といった長期間にわたつ

て使用されるものにおいては、従来のポリウレタン樹脂により製造された皮革様シート物ではポリウレタンの耐光性、耐加水分解性が劣悪なため到底長期的使用に耐え得ないものであつた。

ポリウレタンは、ポリエステル系やポリエーテル系等の高分子ジオールを有機ジイソシアネートおよび緩衝剤であるいは活性水酸化化合物と反応させることにより得られるものであるが、例えば有機ジイソシアネートとして芳香族有機ジイソシアネートを用いると得られるポリウレタンは耐光劣化性に劣り、具体的には光照射には黄変、強度低下、熱硬化を生ずることが知られている。また高分子ジオールとしてポリエーテル系系のもを用いた場合には、エステル結合が加水分解を受けて劣化し、皮革様シート物の表面が短期間に粘着性を帯びたり、著しいものにあつては炭素全体に無数の亀裂が入つたり、基体に積層されたポリウレタン樹脂層が基体より剝離する等の現象が発生するため、ポリエステル系ポリウレタンは耐久性を必要とする皮革様シート物には本質的に適し

ていない。またポリエーテル系のポリウレタンは加水分解性に優れているものの酸化劣化が大きく、紫外線や熱により容易に劣化する。それゆえ高耐久性を要する分野へのポリウレタン系皮革様シート物の進出は極めて困難であつた。

また、従来のポリウレタン系皮革様シート物の着色は顔料または染料あるいはこれらを主成分とする着色剤が使用されている。染料による着色は、顔料による着色に比べ色相が鮮明なこと、透明性があることなどより染みのある色調が得られ、また色の種類も多い等の利点もあり、したがつて染料により着色された皮革様シート物は高級感のあるものとなる。しかしながらその反面、染料により着色された皮革様シート物は、色移行、色落ち、褪色、にじみ等の問題を有しており、これらを防ぐためにポリウレタン樹脂の選択や皮革様シート物の製造におけるポリウレタン樹脂の複雑加工法が極めて重要となる。一般にポリウレタンはある種の染料を比較的吸収、捕捉するが、その程度は十分でなく、具体的には染料がポリウレタン層



媒溶から無成分を溶解除去すればほとんど状態維持が得られる。皮革様シート物用途においては、繊維と硬結重合体とは完全に密着してはいない方が望ましい。繊維集合体に含ませる重合体としては、ポリウレタンエラストマー、ポリ塩化ビニル、ポリアミドなどがある。

次にポリウレタン被覆層(II-B)は前述したようなポリウレタンおよび染料から形成されたものであるが、該ポリウレタンを合成するために用いられる高分子ジオールは、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオールとエチレンオキサイド構造単位(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-)を含んでいるジオールを主体とする重合ジオールか、あるいは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキサイド構造単位を主成分として有しているブロック共重合体ジオールのいずれかであるが、性能および原料の入手のしやすさの点で前者の方が好ましい。なおポリ

カーボネート連鎖とは $\text{R-O-CO-O-R}$ で表わされる基である(但しRは2価の有機基を表わし、pは

nの数が平均値で1.2未満である場合は得られるポリウレタンの染料分子との親和性は比較的小さく、このようなポリウレタンに染料を配合しても時間の経過と共に、あるいは温度の上昇により徐々に染料分子が(II-B)層外へ移行して皮革様シート物の染料染色が生じ製品の品質を損うこととなる。またnの数が平均値で1.0を超える場合は得られる皮革様シート物の表面物性、耐水性が若干ではあるが不良となる点に特に耐光性等の点においてもやや悪くなる。nの平均値を特に1.5~8.0の範囲内にした割合により一層本発明の目的が達成される。さらに高分子ジオールの平均分子量は600~5000の範囲内にある必要がある。500未満の場合には得られるポリウレタン樹脂は柔軟性を有さず、その結果皮革様シート物の屈曲、屈曲性や表面物性が不良となり、また500より高い場合には反対に軟らかくなりすぎて弾性が失われポリウレタン樹脂の強度が低下し皮革様シート物にした場合表面物性が著しく低下したものとなる。

重合既を要す)が、Rがヘキサメチレン基である場合効果が好ましい。高分子ジオール中のポリカーボネート連鎖は耐加水分解性および耐酸化学化性(耐光性、耐熱劣化性)に格段に優れているため、これを有しているポリウレタンも同様の性質を有することとなる。また被覆層(II-B)を形成しているポリウレタンの合成に用いられる全高分子ジオール中に占めるエチレンオキサイド構造単位の割合は澱粉時の表面物性や光色に不利となる染料の少ない染色系の合成皮革の割合の耐光劣化性を重視する場合は0~5重量%の範囲内が良好となる。5重量%を超える時は、染料保持性は良好なものの、染料の使用量が少ない染色系の合成皮革においては長時間の耐光促進テスト(fadeometer 500時間以上)を行なうと色相が認められやすくなる(染料量の多い染色系の合成皮革の場合は5重量%を超えても耐光性の低下は生じない)。また高分子ジオール中に含まれているエチレンオキサイド鎖やC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O基の重合度nの値も耐久性にわずかながら影響を及ぼす。

また該(II-B)層を形成しているポリウレタンの合成に用いられる有機ジイソシアネートは脂肪族系または脂環族系のものである必要があり、これら以外の例えば芳香族有機ジイソシアネートを用いると得られるポリウレタンは耐光劣化性に劣り、具体的には皮革様シート物の光黄変、ポリウレタンの劣化にもとづく表面物性の低下を招き、さらには耐光染色堅牢性も不良となる。

緩衝剤についても、脂肪族系または脂環族有機ジアミンを使用することが必要であり、芳香族有機ジアミンでは上記芳香族有機ジイソシアネートの場合と同様に耐光劣化性等が不良となる。本発明のポリウレタン被覆層(II-B)ではポリエチレンオキサイドを含有する高分子ジオールが使用されるため耐酸化学化性が多少低下することとなるが、この耐酸化学化性の低下を抑えるために、緩衝剤の一部分としてヒドランジンまたはヒドランドを該ジアミンに対してモル比で4.0以下である割合に用いるのが好ましい。ヒドランジンまたはヒドランドを使用することにより、ポリウレタ

シの耐光性の他に耐熱性が良好となり、さらには染料配合物の耐光性および耐熱耐久性も向上する。ヒドラジンまたはジヒドラジドの使用量が前記4.0を超える場合は、皮革様シート物の耐酸化劣化性は向上するものの耐加水分解性、耐プロツキンダ性が大きく低下する。

本発明のポリウレタン被覆層(II-a)は上述のような原料より得られたポリウレタンに染料を配合したものであるが、配合される染料は、含金属錯塩染料、酸性染料、亜塩染料、酸化染料のいずれかであるが、これら染料のなかでも含金属錯塩染料が染料移行防止性の点で特に好ましい。含金属錯塩染料とは金属原子と染料分子とが1:1の比率または1:2の比率で錯塩を形成している染料のことであり、通常は分子内にスルホンアミド基やフェナルスルホン基などを有しており、全体として負の荷電を有している。錯塩を形成している金属はクロムが最も一般的でその他コバルト、銅等が使用される。1:2型含金属錯塩染料が最も好ましい。

ヘキサジオールポリカーボネートグリコールが用いられる。

ポリカーボネート連鎖を有するポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンは他のポリエスチルポリオールやポリエステルグリコールをソフトセグメントとするポリウレタンや他のポリマー、たとえばアクリル系、セルロース系、アミド系のポリマーに比べて染料親和性が極めて小さく染料移行防止能が極めて大きい。例えば耐加水分解性の良好なポリウレタン、ポリブチレンジグリコールやポリプロピレンジグリコールを使用し有機ジイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを使用しかつ緩伸長剤としてイソホロンジイソシアネートおよび酸化劣化防止剤としての作用を有するヒドラジンを使用して合成されたポリウレタンは耐光性および耐加水分解性が良好であるが、これらのポリウレタンに耐加水分解性の割合良好なポリエステルであるポリカプロラクトンポリエステルやエステル基濃度の小さいポリエステルを使用したポリウレタンが染料保持性の良好なポリウレタン被覆層

ポリウレタン被覆層(II-a)は、通常乾燥の染料の中より選ばれた少なくとも一種の染料をポリウレタン溶液に添加したのちポリウレタン溶液より溶媒を除去する方法により形成されるが、配合される染料の量は該(II-a)層のポリウレタンに対して0.01~8重量%である。また(II-a)層の厚さとしては1~500μmの範囲が好ましい。

本発明の皮革様シート物ではポリウレタン被覆層(II-a)の上にポリウレタン被覆層(II-b)が形成されている。この(II-b)層はより(II-a)層内の染料が層外に移行することを防ぐことが可能となると共に、皮革様シート物の表面物性が向上し、さらには耐加水分解性が向上する等の大きな利点が生じる。

このポリウレタン被覆層(II-b)に使用されるポリウレタン樹脂は前述したような原料より得られるが、より詳しく説明するとまづ高分子ジオールとして耐加水分解性、耐酸化劣化性に優れ、染料親和性の小さい平均分子量800~5000の範囲のポリカーボネートジオール、好ましくは1,6-

(II-a)の上に被覆されていても意外なことに染料移行防止性がむしろ不良となり差効果となるが、本発明のごとくポリカーボネートポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンが(II-a)層の上に被覆された場合には(II-a)層の染料保持性が非常に向上する。

本発明では(II-a)層の $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ の割合が0~5重量%と少ないで染料保持性が不良となるため、(II-b)層は必須であり、特に(II-b)層のポリウレタンの100%モレキュラスが染料保持性、表面物性、耐 $\text{NO}_x$ ガス変褐色に大きな影響を与えるため、これらの点で適合的に満足するためには(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ の含有率によつて(II-b)層の組成を変更する必要がある。すなわち(II-b)層を構成しているポリウレタンから製造した厚さ50μmの矩形フィルムで、2.0cm/分の引張り速度における1.0%モレキュラス(インストロンTMM型万能引張り試験機を用いて3号ダンベルで測定)が



(15-X)×6μm/㎡ (但し、Xは(Ⅱ-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ の重量百分より大きくかつ(Ⅱ-a)層を構成している前記ポリウレタンの100モルモリュラス(相違方法(条件は前述と同じ)より大きくなるようにポリウレタンの原料またはその比率を決定することにより達成される。特に $\text{NO}_x$ ガス透過色および染料保持性については(Ⅱ-b)層を有することが特に有効であり、かつ(Ⅱ-a)層の染料捕捉能(すなわち $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ 含有量)が大きいほど耐 $\text{NO}_x$ ガス透過色色および染料保持性が良好である。それゆえ(Ⅱ-a)層の $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ 含有量が低下するほど(Ⅱ-b)層の100モルモリュラスを大きくし、(Ⅱ-a)層の100モルモリュラスとの差を大きくするのが良い。

またこの(Ⅱ-b)層に用いられるポリウレタンは染料移行防止能を有していることが必須であるため、その高分子ジオールは染料親和性基、たとえばエチレンオキッド構造単位 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ を實質的に有していないことが重要である。

使用される脂肪族または脂環族有機ジイソシアネートの代表例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタシクロヘキサレンジイソシアネート(水添加TDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添加MDI)、イソプロピルアンビス(4-イソシクロヘキシルイソシアネート)、イソプロピルジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート等があげられる。また脂肪族または脂環族有機ジアミンの代表例としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキレンジアミン等があげられる。またヒドラジンあるいはジヒドラジド類としては、ヒドラジン、ヒドラジン水合物、N,N'-ジメチルヒドラジン、N-ジベンジルヒドラジド、N,N'-ジベンジルヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、N-ベンジルバジドプロピオン酸ヒドラジド等があげられる。

(Ⅱ-b)層用のポリウレタンを合成するため用いられる有機ジイソシアネートは脂肪族系または脂環族系のジイソシアネートであり、また延伸長剤は脂肪族系または脂環族系のジアミンである。必要によりヒドラジンまたはジヒドラジドが延伸長剤の一部として併用されるが、そのときの有機ジイソシアミンに対するヒドラジンまたはジヒドラジドの割合はモル比で2.0以下であることが重要である。2.0を越えたと耐酸化劣化性は向上するが、染料移行防止能、耐加水分解性および耐プロトン性が大きく低下する。ジイソシアネートおよびジアミン成分として脂肪族または脂環族以外のものを用いた場合には、耐劣化性が著しく低下すると共に(Ⅱ-a)層の褪色を生じる。すなわち芳香族系のジイソシアネートまたはジアミンを用いたポリウレタンは光により分解を受け、この分解により生じたラジカルが(Ⅱ-a)層に存在している染料分子を攻撃し、その結果染料分子が分解、変性されて褪色することとなる。

ポリウレタン被覆層(Ⅱ-a)および(Ⅱ-b)に

ポリウレタン被覆層(Ⅱ-b)は、通常ポリウレタン形成より溶媒を除去する方法により形成され、(Ⅱ-b)層の厚さとしては1~100μmの範囲が好ましい。

本発明の皮革様シート物は、必須成分として繊維質基体(1)、ポリウレタン被覆層(Ⅱ-a)および(Ⅱ-b)を有しているが、これら以外に、たとえば(Ⅱ-a)層と基体(1)との間に、高分子ジオール成分が實質的にポリカーボネートポリオールでありジイソシアネート成分が脂肪族あるいは脂環族有機ポリイソシアネートであるポリウレタン被覆層(Ⅱ-b)を設けてもよく、これにより(Ⅱ-a)層中の染料が基体(1)へ移行するのを防止、その結果染料保持性の極めて良好な皮革様シート物が得られる。

つまりこれらの複層されたポリウレタン樹脂は全て耐光性、耐熱性、耐 $\text{NO}_x$ ガス等が良好であるため、光、熱、 $\text{NO}_x$ ガスによっても染料褪色が全く起こらず、さらには腐剤薬品に対しても染料保持性が良好となるため染料変色の点および変色

時の炭化物性の点で従来の皮革様シート物に比べて画期的な向上を認めることができる。

ポリウレタン被覆膜(II-c)に使用されるポリウレタンは次の様な方法で合成されるもので代換される。すなわちポリイソシアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキサジメタンジイソシアネート、水酸化カルシウムジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート等のイソシアネートあるいはこれらのジイソシアネートとグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールを反応させて得られるポリイソシアネート来種の三官能以上のポリイソシアネートを、これと分子中に少なくとも1個以上有するポリカーボネート系のポリオールまたはポリウレタンより合成されるものや、あるいはポリカーボネートポリオールと脂環族あるいは脂環族有極イソシアネートより来種イソシアネート基を有するプレ

ポリウレタン被覆膜を、つづいて脂環族あるいは脂環族ジアミンにより延伸長して得られるものである。なお場合のポリウレタンも同様に必要により延伸剤としてヒドラジドあるいはジヒドラジドを併用してもよい。なお(II-c)層の厚さは通常1〜5.00μmの範囲である。

なおポリウレタン被覆膜(II-c)および(II-a)層については乾式成膜の形態でも溶液成膜になつていてもよいが、風合、外観、ポリウレタン層、耐屈曲性、折れシワ等の面より溶液成膜になつてゐるものの方が高感度があり好ましい。またこれら(II-a)層、(II-b)層、(II-c)層には、(II-a)層に含まれている染料を拭かない安定剤や酸加剤さらには重合体などを有していてもよい。発泡層を形成するためには、ポリウレタン樹脂に各発泡剤を混合し加熱して発泡剤を分解させる方法や水混濁性発泡剤に溶解させたポリウレタン樹脂を懸濁性支持体上に塗布してから水中に浸漬して凝固させてスポンジシートを得る方法、高弾性度のポリウレタンエマルジョンを発泡剤を用いて

泡立たせてから懸濁性支持体上に塗布し泡をつぶさないように乾燥して得る方法、あるいはワシントン法によるウレタンフォーム製造技術を利用する方法、さらにはポリオール、有機ポリイソシアネート、発泡剤、有機溶剤からなる配合液を加熱し、溶剤の揮散と発泡剤の分解による気泡の生成により発泡層を形成する方法やその他多くの方法が知られているがいずれの方法によつて製造されていてもよい。

さらに本発明の皮革様シート物は(II-a)層中の染料量が少ない灰色系であるため皮革様シート物にした場合には漆体(I)の折れている色や色斑、凹凸等が適切に見えなくなることとなるが、これはポリウレタン被覆膜(II-c)に酸化チタンを添加して隠蔽するのが好ましく、また染料着色に不利な灰色系において特に耐光堅牢性が低下し要求される場合には染料と假灰色を有する原料を単独または酸化チタンと配合して(II-c)層に添加し隠蔽するのが外観及び高い濃度の耐光性を付与できる点で好ましい。

本発明の皮革様シート物を得る方法として、漆体(I)の上に又は(II-b)層を形成させた後支持体の上に(II-a)層を形成させた後、染料液中にこれを浸漬して(II-a)層を染色し、染色物上をこれれ(II-b)層を形成させる方法あるいは漆体(I)をより合わせる方法等を用いてもよい。特に染料として顔料染料または硬化染料を用いる場合には一般にこの方法を用いるのが好ましい。

さらに本発明の皮革様シート物において、ポリウレタン被覆膜(II)の上に表面強度を高めたり色調を調整するための重合体層、さらにはポリウレタン被覆膜間に(II-a)層に含まれている染料の分解・変性をもたらさない重合体層等を挿入、積層してもよい。

次に本発明の皮革様シート物の典型的な断面構造を添付の図面により説明する。第1図および第2図において、1は繊維質基材(I)、2および4はポリウレタン被覆膜(II)を挟んでいる。第1図においてポリウレタン被覆膜IIは染料を含むポリウレタンエマルジョンポリカーボネート系ポリ

ウレタン層(Ⅱ-a) : 2および●●●●●●ポリカーボネート系ポリウレタン層(Ⅱ-b) : 3からなっており、第2図においてポリウレタン被覆層Ⅱはさらに●●●●●●ポリカーボネート系ポリウレタン層(Ⅱ-c) : 4を有している。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。なお実施例中封入水分解性とは、得られた皮革被覆シート物を相対湿度95%直度70℃の雰囲気中(「ジャングルテスト条件」)で50日間放置した結果生じる表面のベタツキ、表面亀裂、被覆層の剝離、染料褪色(浸漬時の染料移行性の有無)等を調べたものである。また耐光性はフエードメーターで63℃雰囲気中で500時間カーボン・アーク燈で照光した場合の染料褪色を見たものである。また耐熱性は120℃のオーブン中で500時間処理した後の染料褪色を調べたものである。耐NO<sub>x</sub>ガス性は50ppmのNO<sub>x</sub>ガス雰囲気中で24時間放置した時の染料褪色を見たものであり、これらの耐半度は浸漬時の染料移行性の有無及び汚染用グレースケールを用いて判定した。耐半度が5級

のものは全く褪色が無く4級8級2級と下みに従って耐半度が低下し1級は耐半度が著しく不良の場合である。また染料移行性は5cm×5cmの大きさの試験片と同じ大きさの白色ポリウレタンシートを用意し試験片上に該白色ポリウレタンシートを重ね合わせ、ガラス板(大きさ10cm×10cm厚さ3mm)ではさみ、7kgの荷重をかけて70℃のオーブン中で24時間圧着し、その結果白色ポリウレタンシートへの試験片からの染料の移行の程度を判定したものである。判定には汚染用グレースケールを用い1～5級のどの級にあたるかを判定した。表面物性および水浸漬時の表面物性はナーバー遊摩耗試験機で荷重1kg、摩擦回数1000回、さらに折目摩耗試験機(カスタム式)にて荷重2kg、摩擦回数3000回処理した場合の表面摩耗程度を観察した結果である。浸漬時の表面物性の測定にかいては、30℃の水中に24時間浸漬した後、ニップローラーで取り、その表面にナーバーおよびカストムを測定する。変化のない場合には○、少々傷がつく場合には△、甚体が

見える程度がついた場合には×をもつて示した。耐プロツキング性の評価は5cm×5cmの大きさの試験片を2枚準備し各々を水で湿らし相擦する様に重ね合せ、これに3kgの荷重をかけ、70℃で24時間放置したのち、これを剥すときに粘着性を生じるか否かを判定したものである。

また実施例において、使用したポリウレタンの原料となつた高分子ジオール、イソシアネート化合物および顔料・染料については略号を用いて示したが、略号と化合物の関係は以下の通りである。

略号	化合物
PC	1,6-ヘキサジオールポリカーボネートグリコール
PEG	ポリエチレンエーテルグリコール
PA	ポリブチレンアデレートグリコール
PTG	ポリテトラメチレンエーテルグリコール
IPDI	イソホロジイジアネート
HoMDI	ジシクロヘキシルメタン-4,4'-イソシアネート
HDI	ヘキサメチレンジイソシアネート

略号	化合物
MDI	ジフェニルメタン-4,4'-イソシアネート
HoXDI	水溶性キシリレンジイソシアネート
IPDA	イソホロジアミン
HoDAM	4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン
HH	ヒドラジン・ヒドラート
ADH	アジピン酸ジヒドラジド
IDH	イソフタル酸ジヒドラジド
EG	エチレングリコール
TMP	トリメチロールプロパン

実施例1～15、比較例1～14

離脱紙上に順次ポリウレタン被覆層(Ⅱ-b)、(Ⅱ-a)層、組合により(Ⅱ-c)層をそれぞれ乾燥厚み20μ、15μ(発泡層のときは70μ)、40μ(発泡層のときは200μ)となるようにポリウレタン溶液をナイフコートにて塗布し、未だ粘着性を有するうちに基体(I)(精細毛布)の上に貼り合せて、加熱乾燥したのち、離脱紙を剥離して染料仕上皮革被覆シート物を得た。(Ⅱ-b)

層、(II-a)層および(II-c)層に用いたそれぞれ  
のポリウレタンの原料は第1表に示す通りであ  
る。また発泡剤としては炭酸アンモニウムを用  
いた。なおポリウレタン樹脂層(II-a)には1:  
2混合金剛砂増量剤のIr. Brown GR.Lを(II-a)層  
のポリウレタン膜に対して2重量%添加されてい  
る。また実施例15においてはIr. Brown GR.Lに  
代えて酸性染料のSolar Red Bを用いた。また(II  
-c)層には、場合によりTiO<sub>2</sub>(ルナル型)や顔  
料を使用した。

得られる皮革シート物の耐久性、染色耐水性、  
染料移行性、発汗物性、その他の物性の比較を行  
ない、その結果を第2～3表に示した。表より明  
らかな如く本発明の皮革シート物は顕立つた耐  
久性と染料保持性、染料耐水性を有している。

第 1 表

原料 ポリウ レタン層	高分子ポリオール：分子量 (モル比)	有機ポリイソシア ネート (モル比)	鎖 伸 長 剤 (モル比)	M100 <sup>0.1</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )
①	PC:2000(0.99), PEG:2000(0.05)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.9
②	PC:2000(0.98), PEG:2000(0.02)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	3.0
③	PC:2000(0.98), PEG:2000(0.02)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	4.7
④	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	HuMDI(2.2)	IPDA(1.2)	3.4
⑤	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	HDI(2.2)	IPDA(1.2)	2.8
⑥	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	IDH(0.6), IPDA(0.6)	4.3
⑦	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	ADH(0.6), IPDA(0.6)	2.9
⑧	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.0)	HuMDI(1.0)	3.2
⑨	PC:2000(0.91), PEG:1000(0.09)	IPDI(2.2)	HH(1.2)	2.6
⑩	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.05)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.4
⑪	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.05)	IPDI(2.2)	EG(1.5)	2.5
⑫	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	MDI(2.5)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.3
⑬	PBA:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.0
⑭	PTG:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8)	4.5
⑮	PC:2000(1.0)	HuMDI(2.0)	IPDA(1.2)	7.6
⑯	PC:2000(1.0)	HuMDI(2.6)	IPDA(1.6), HH(0.4)	10.2
⑰	PC:2000(1.0)	HuMDI(3.0)	IPDA(2.0), HH(0.5)	13.4
⑱	PBA:2000(1.0)	HuMDI(3.0)	IPDA(2.0)	9.2
⑲	PTG:2000(1.0)	HuMDI(3.0)	IPDA(2.0)	8.3
⑳	(PC:2000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのHDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉑	(PC:2000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのHDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉒	(PC:1000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのIPDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉓	(PC:1000と(TMPと3モルのHDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉔	⑲と同じポリウレタンでTiO <sub>2</sub> および顔料を含有する架橋タイプポリウレタン			

※1 100モジュラスの値を示す。

表 2

項目 試験法	(※1) ポリウレタン被覆層			耐加水分解性 (ジヤンダルテスト) 10 週間	耐光性 (フッドナー) 500時間 染料褪色(%)	耐熱性 (120℃×500 時間) 染料褪色(%)	耐NO <sub>2</sub> ガス性 (50ppm×24 時間) 染料変色(%)	染料 移行性 (%)	界面 物性	屈曲時 の表面 物性	耐ブロン ヤング性	総合 評価
	II-c	II-a	II-b									
実施例 1	—	①	②	なし	4-5	5	4-5	5	②	○	○	◎
# 2	—	②	③	#	#	5	4-5	4-5	③	○	○	◎
# 3	—	③	④	#	#	5	4-5	5	④	○	○	◎
# 4	—	④	⑤	#	#	5	4-5	5	⑤	○	○	◎
# 5	—	⑤	⑥	#	#	5	4-5	5	⑥	○	○	◎
# 6	—	⑥	⑦	#	#	5	4-5	5	⑦	○	○	◎
# 7	—	⑦	⑧	#	#	5	4-5	5	⑧	○	○	◎
# 8	—	⑧	⑨	#	#	5	4-5	5	⑨	○	○	◎
# 9	—	⑨	⑩	#	#	5	4-5	5	⑩	○	○	◎
# 10	—	⑩	⑪	#	#	5	4-5	5	⑪	○	○	◎
# 11	◎	⑪	⑫	#	#	5	5	5	⑫	○	○	◎
# 12	◎	⑫	⑬	#	#	5	5	5	⑬	○	○	◎
# 13	◎	⑬	⑭	#	#	5	5	5	⑭	○	○	◎
# 14	◎	⑭	⑮	#	#	5	5	5	⑮	○	○	◎
# 15	◎	⑮	⑯	#	#	5	5	5	⑯	○	○	◎

(※1) 各層に用いたポリウレタンは第1表に記載のポリウレタン系をもつて示した。  
 (※2) 発泡層を含む。

表 3

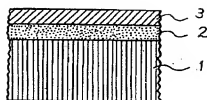
項目 試験法	ポリウレタン被覆層			耐加水分解性 (ジヤンダルテスト) 10 週間	耐光性 (フッドナー) 500時間 染料褪色(%)	耐熱性 (120℃×500 時間) 染料褪色(%)	耐NO <sub>2</sub> ガス性 (50ppm×24 時間) 染料変色(%)	染料 移行性 (%)	界面 物性	屈曲時 の表面 物性	耐ブロン ヤング性	総合 評価
	II-c	II-a	II-b									
比較例 1	—	①	①	若干ベタツキ	4	4-5	3-4	3-4	×	×	△	×
# 2	—	①	②	若干ベタツキ	3	4-5	4	3-4	×	×	×	×
# 3	—	②	③	若干ベタツキ	3	4-5	4	3	×	×	×	×
# 4	—	③	④	なし	3	4-5	3-4	3	△	×	△	×
# 5	—	④	⑤	若干ベタツキ	3	4-5	3-4	3	×	×	×	×
# 6	—	⑤	⑥	ベタツキ中	4	3-4	4	3-4	×	×	×	×
# 7	—	⑥	⑦	ベタツキ中	4-5	3-4	4	3-4	△	×	△	×
# 8	—	⑦	⑧	若干ベタツキ	5	3-4	4	5	⑧	△×	○	×
# 9	—	⑧	⑨	ベタツキ大	4-5	3-4	4	5	⑨	○	○	×
# 10	—	⑨	⑩	なし	4-5	1-2	2	5	4-5	⑩	○	×
# 11	—	⑩	⑪	魚鱗大	4-5	4	4	4	3	⑪	○	×
# 12	—	⑪	⑫	若干ベタツキ	4	1	1+2	3	⑫	○	○	×
# 13	—	⑫	⑬	ベタツキ大	4-5	5	5	5	⑬	○	○	×
# 14	—	⑬	⑭	なし	4-5	1	5	3-4	5	⑭	○	×

## 4. 図面の簡単な説明

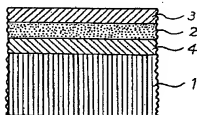
第1図および第2図は本発明の反革様シート物の断面図であり、そのうち第1図はポリウレタン被覆層が二層よりなる場合の図であり、第2図はポリウレタン被覆層が三層よりなる場合の図である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 井堀士 不 多 盛

第 1 図



第 2 図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和57年特許願第 172953 号(特開 昭 59-68577 号, 昭和59年 4 月 16 日 発行 公開特許公報 59-686 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 5 )

Int. Cl. 4	識別記号	序内整理番号
D06N 3/14	101	7355-4F
D06M 15/564		6758-4L
D06N 3/18		7355-4F

手 続 補 正 書

昭和61年 4 月 28 日

特許庁長官 賀 延 郎 殿

1. 事件の表示

特願第 57-172953 号

2. 発明の名称

優れた耐久性を有する皮革様シート物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 方式 (11)  
倉敷市西条1621番地 審査  
(108) 株式会社 クラレ

4. 代理人

〒700 倉敷市西条青江山2045の1  
株式会社 クラレ 内  
電話 倉敷 0864 (25) 9325 (直通)  
(5747) カサミ 本 多 盛  
(東京連絡所)  
株式会社クラレ特許部  
電話 東京 03(235) 4561

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第17頁第7行目、

「アイト」を「ア4ド」と補正する。

(2) 明細書第21頁第4行目、第5行目および第 8 行目、

「水添加」を「水素添加」と補正する。

(3) 明細書第26頁第1～5行目、

「本発明の～あるいは基体」を「本発明の皮革様シート物を得る方法として、基体(II)の上に(II-a)層を形成した後染色し、次いで(II-b)層を形成させる方法あるいは離型性支持体の上に(II-b)層を形成し、次いで(II-a)層を形成させた後、染料液中に浸漬して(II-a)層を染色し、そして(II-a)層上に基体」と補正する。

(4) 明細書第26頁第15行目、

「断面様」を「断面の横」と補正する。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**